

349. A. Steiner: Notizen vermischten Inhalts.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCLXXI; eingegangen am 11. August.)

I. Ueber die Löslichkeit des Knallquecksilbers in Ammoniakflüssigkeit.

Da nach älteren Untersuchungen durch starke Basen die Hälfte des Metalls aus dem Knallquecksilber geschieden wird, wollte ich mich überzeugen, ob das in meiner Arbeit¹⁾ über die Einwirkung des Ammoniaks und substituierter Ammoniakde auf Knallquecksilber, angenommene Knallquecksilberammonium, wodurch ich die Bildung der neben Harnstoff und Guanidin entstehenden Nitroproducte zu erklären suchte, in freiem Zustande existire und darstellbar sei.

Es wurde Knallquecksilber in Ammoniak gelöst, filtrirt und zur Krystallisation hingestellt; die sich ausscheidenden kleinen Kryställchen hatten jedoch genau die Zusammensetzung des Knallquecksilbers. Ich verfuhr nun so, dass Knallquecksilber mit etwas Wasser übergossen und ein Strom von Ammoniakgas eingeleitet wurde. Das Knallquecksilber wird rasch gelöst, und neu eingetragene Mengen gehen sogleich in Lösung über, ohne dass eine Ausscheidung von metallischem Quecksilber zu beobachten ist. Wenn man die durch die Absorption des Ammoniaks entwickelte Wärme bis etwa 30—35° steigen lässt, so nimmt die Lösung immer mehr Knallquecksilber auf und man erhält schliesslich eine gesättigte Knallquecksilberlösung, die noch warm filtrirt, Krystalle anschiessen lässt, die aus zolllangen, schön ausgebildeten Säulen bestehen, in trockenem Zustande sehr explosiv sind, eine weisse Farbe besitzen, aber kein Ammoniak enthalten. Die Analyse ergab Quecksilberprocente, die für Knallquecksilber auf das genaueste stimmen.

Eine 30—35° warme Ammoniaklösung kann ungefähr das Vierfache ihres Gewichtes an Knallquecksilber lösen. Wird diese Lösung auf 60° erwärmt, tritt sogleich Zersetzung unter Quecksilberoxydabscheidung und Bildung von Harnstoff, Guanidin und den a. a. O. besprochenen Nitrokörpern ein.

Es scheint demnach, dass ein Knallquecksilbermolecul mit theils ammoniakalischer Basis, das zu den a. O. besprochenen Zersetzungsproducten Anlass giebt, sich nur im Momente der Zersetzung bildet, worauf das Vorhandensein von metallischem Quecksilber im Quecksilberoxydniederschlage hindeutet.

II. Wirkung des Schwefelwasserstoffs auf Knallquecksilber.

Versuche von Liebig, Kekulé und Anderen zeigten, dass Knallquecksilber, unter Wasser suspendirt, durch Schwefelwasserstoff

¹⁾ Steiner, diese Berichte VIII, 518.

in Sulfoeyanammonium und Kohlensäure zerlegt werde. Mehrfache Gründe, insbesondere, dass sich Kohlensäure nur dann leicht entwickelt, wenn die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung erwärmt wird, liessen mich annehmen, dass dies nur secundäre Zersetzungsproducte seien. Von der Richtigkeit dieser Annahme wurde ich überzeugt, als ich lufttrockenes Knallquecksilber unter wasserfreiem Aether bei guter Kühlung mit trockenem Schwefelwasserstoff zersetzte.

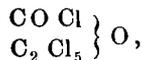
Der vom Schwefelquecksilber abfiltrirte Aether hinterlässt beim freiwilligen Verdunsten, ausser einem weissen Körper, der unter dem Mikroskop aus regelmässig ausgebildeten Nadelchen besteht, noch eine wässrige Lösung von Sulfoeyanammonium. Der in Aether lösliche und umkrystallisirte weisse Körper wurde vorläufig nach der Formel $C_5 H_8 N_4 O_6 S_2$ zusammengesetzt gefunden. Der Körper ist in Wasser unlöslich, sehr leicht zersetzlich; Sommertemperatur genügt, den trockenen Körper nach wenigen Stunden zu Kohlensäure, Sulfoeyansäure und freien Schwefel zu zersetzen.

Ich hatte diesen Körper während des letzten strengen Berliner Winters in grosser Menge dargestellt; als ich im Laufe dieses Sommers die Untersuchung wieder aufnehmen wollte, fand ich das Präparat in eine breiige Masse zerflossen, welche freien Schwefel und Sulfoeyanverbindungen enthielt. Es war auch nicht möglich, während des Sommers den Körper ohne merkliche Zersetzung zu gewinnen, so dass ich die weitere Untersuchung für den Winter zurücklegen muss.

III. Ueber die Wirkung des Phosphorwasserstoffs auf substituirt e Essigsäurechloride.

Bei der sorgfältigen Untersuchung, welche die den Amin en entsprechenden Phosphine erfahren haben, muss es auffallen, dass Phosphorverbindungen, welche den Amid en entsprechen, bis jetzt fast unbeachtet geblieben sind. Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Hofmann und im Anschluss an dessen Untersuchung über die Phosphine, habe ich mich mit der Darstellung der Phosphide beschäftigt und zu dem Ende zunächst einige ältere Versuche von Cloëz¹⁾, auf welche mich Hr. Hofmann aufmerksam machte, wieder aufgenommen.

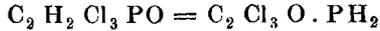
Cloëz hatte durch die Einwirkung des Phosphorwasserstoffs auf den perchlorirten Ameisensäure-Aethyläther



welcher bekanntlich in der Wärme in Phosgenas und das Chlorid

¹⁾ Cloëz, Ann. chim. phys. [3] XVII, 309.

der Trichloressigsäure zerfällt, sowie auf letzteres Clorid selbst, eine Verbindung



erhalten, welche, wie es scheint, bisher nicht wieder dargestellt worden ist. Bei einer Wiederholung dieser Versuche wurden genau die Erscheinungen beobachtet, welche Cloëz beschrieben hat.

Die Umwandlung des Trichloracetylchlorids in Trichloracetylphosphid geht nicht mit der Leichtigkeit von statten, welche den Uebergang in Trichloracetamid charakterisirt, nichtsdestoweniger schien diese Reaction den Weg anzudeuten, auch die übrigen Phosphide zu erzeugen.

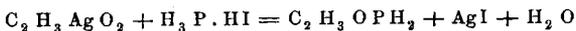
Es wurde zunächst die Einwirkung des normalen Acetylchlorids auf Phosphorwasserstoff studirt. Es ist mir jedoch bis jetzt nicht gelungen, auf diese Weise das dem Acetamid entsprechende Phosphid darzustellen. Immer wurde unter Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure ein gelber flockiger Körper gebildet, welcher seinen Eigenschaften und einer Analyse nach fester Phosphorwasserstoff zu sein scheint.¹⁾ Merkwürdigerweise lassen sich dagegen die den anderen chlorirten Essigsäuren entsprechenden Phosphide darstellen. Ich habe seit meiner Rückkehr nach Ungarn vorzugsweise das Monochloracetylphosphid studirt. Man erhält dasselbe leicht, wenn man einen trockenen Strom PH_3 so lange in das Chlorid leitet, als noch Gasblasen durch die Masse streichen können. Während dieser Zeit entwickelt sich fortwährend Salzsäure. Die etwas dunkel gefärbte halbfeste Masse wird mit kaltem Wasser in einem Mörser so lange durchknetet, bis dieselbe zu einem gleichmässigen gelblichweissen Pulver zerfallen ist. Dasselbe wird im luftleeren Raum getrocknet, in Aetheralkohol gelöst, filtrirt und die Lösung unter der Pumpe verdampft.

Der Körper stellt ein weisses, etwas in's Gelbliche spielendes Pulver dar, welches in feuchtem Zustande langsam zu Chloressigsäure und Phosphorwasserstoff zersetzt wird.

Wird die alkoholische Lösung des Phosphins im Wasserbade verdampft, so hinterbleibt ein stark sauer reagirender, nicht mehr fest

¹⁾ Das Ergebniss des Hrn. Steiner kann ich in jeder Weise bestätigen. Ich habe gleichfalls den beschriebenen Versuch des Oefteren angestellt, ohne die gesuchte Verbindung erhalten zu können. Auch die entsprechende Reaction in der Benzoylreihe hat kein befriedigendes Resultat geliefert.

Noch mag bei dieser Gelegenheit eines Versuches gedacht werden, dem Acetylphosphid auf anderem Wege beizukommen. Essigsaurer Silber und Phosphoniumjodid wurden bei 150° digerirt, in der Hoffnung, dass die Umsetzung nach der Gleichung



stattfinden möge. Aber auch in diesem Versuche wurde der gesuchte Körper nicht erhalten. Dagegen hatten sich neben dem Jodsilber zollange, prachtvolle weisse Spiesse gebildet, deren Zusammensetzung, da sie sich nur schwierig von dem Jodsilber trennen lassen, noch nicht mit Sicherheit festgestellt ist. Die Analyse lieferte 54.08 pCt. Jod, 20.04 pCt. Silber und 6.78 pCt. Phosphor. A. W. H.

werdender Syrup. Auf dem Platinblech entzündet sich das Phosphin und hinterlässt Kohle.

Die Analyse führt zu der Formel



	Theorie.	Versuch.
Cl	32.12	32.78
P	28.05	27.16.

Das Phosphin wurde bei 100° getrocknet.

350. R. B. Warder: Notiz über Phenylharnstoff.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCLXXII; eingegangen am 1. August.)

Bis jetzt sind die Cyanate und Sulfocyanate, welche den Diaminen entsprechen, nur wenig untersucht worden. Im Anschluss an eine vor Kurzem von Hrn. Lussy ausgeführte Untersuchung über die der Toluylreihe angehörenden Körper, habe ich mich mit den entsprechenden Abkömmlingen des Phenylendiamins, und zwar des aus Dinitrobenzol dargestellten, beschäftigt. Der Schluss des Semesters hat mich indessen überrascht, ehe meine Versuche beendet waren; daher erlaube ich mir nur, der Gesellschaft kurz die Eigenschaften des Phenylharnstoffs, den ich bereits dargestellt habe, und welcher als Ausgangspunkt für die Arbeit dienen soll, mitzutheilen.

Er bildet sich leicht durch Digestion von Kaliumcyanat mit salzsaurem Phenylendiamin. Es entsteht eine in Wasser schwer lösliche Verbindung, welche sich durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser oder aus verdünnten Säuren (Salzsäure oder Essigsäure) leicht reinigen lässt. Man erhält auf diese Weise Krystalle, welche in heissem Wasser schwer löslich, noch weniger löslich in Alkohol sind. Gewöhnlich sind sie etwas röthlich gefärbt. Durch Sublimation können, obwohl unter grossem Verlust an Substanz, farblose, sternförmig gruppirte Nadeln erhalten werden. Der Schmelzpunkt der Krystalle liegt über 300°.

Die Analyse führte, wie sich erwarten liess, zu der Formel

